








**MULTIMETAL OXIDE CONTAINING SILVER, VANADIUM AND A PHOSPHOR GROUP ELEMENT AND THE USE THEREOF****Publication number:** WO2005123596**Publication date:** 2005-12-29**Inventor:** NETO SAMUEL (DE); HIBST HARTMUT (DE);  
ROSOWSKI FRANK (DE); STORCK SEBASTIAN (DE);  
ZUEHLKE JUERGEN (DE)**Applicant:** BASF AG (DE); NETO SAMUEL (DE); HIBST  
HARTMUT (DE); ROSOWSKI FRANK (DE); STORCK  
SEBASTIAN (DE); ZUEHLKE JUERGEN (DE)**Classification:****- international:** *B01J23/00; B01J23/68; B01J27/198; C01G31/00;  
B01J23/00; B01J23/54; B01J27/14; C01G31/00; (IPC1-  
7): C01G31/00; B01J23/00; B01J23/68; B01J27/198***- European:** C01G31/00; B01J23/00B; B01J23/68L; B01J27/198**Application number:** WO2005EP06366 20050614**Priority number(s):** DE200410028930 20040615**Also published as:** EP1758822 (A1)  
 EP1758822 (A0)  
 DE102004028930 (A1)**Cited documents:** EP0649677  
 CH510603  
 US4075231  
 DE10022103**Report a data error here****Abstract of WO2005123596**

The invention relates to a novel multimetal oxide of general formula  $\text{Aga-cQbMcV}_{12}\text{Od} \cdot e \text{ H}_2\text{O}$  (I), wherein a is a value ranging from 3 to 10, Q is an element selected from P, As, Sb and/or Bi, b is a value from 0.2 to 3, M is a metal, c is a value from 0 to 3, provided that  $(a-c) > 0,1$ , d is a number determined according to the valence and frequency of different oxygen elements in the formula (I) and e is a value ranging from 0 to 20, wherein said oxide is embodied in the form of a crystalline structure whose powder X-ray diffractogram is characterised in that the diffraction reflex thereof for selected lattice differences is at least equal to 5 for  $d=7.13; 5.52; 5.14; 3.57; 3.25; 2.83; 2.79; 2.73; 2.23$  and  $1.71\text{\AA}$  (+- 0,04AA). The inventive multimetal oxides are used for producing precatalysts and catalysts for a gas phase partial oxidation of aromatic hydrocarbons and are transformable by heat-treating into silver-vanadium oxide bronzes which are catalytically active components of catalysts.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/123596 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01G 31/00,  
B01J 23/00, 23/68, 27/198

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/006366

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juni 2005 (14.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 028 930.1 15. Juni 2004 (15.06.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NETO, Samuel  
[FR/DE]; Kleiststr. 9-11, 68167 Mannheim (DE). HIBST,  
Hartmut [DE/DE]; Branichstr. 23, 69198 Schriesheim  
(DE). ROSOWSKI, Frank [DE/DE]; Burgstr. 28, 68165  
Mannheim (DE). STORCK, Sebastian [DE/DE]; Uh-  
landstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). ZÜHLKE, Jürgen  
[DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER  
(GBR); Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTIMETAL OXIDE CONTAINING SILVER, VANADIUM AND A PHOSPHOR GROUP ELEMENT AND THE  
USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SILBER, VANADIUM UND EIN ELEMENT DER PHOSPHORGRUPPE ENTHALTENDES MULTIME-  
TALLOXID UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel multimetal oxide of general formula  $Ag_{a-c}Q_bM_cV_{12}O_d \cdot e H_2O$  (I), wherein a is a  
value ranging from 3 to 10, Q is an element selected from P, As, Sb and/or Bi, b is a value from 0.2 to 3, M is a metal, c is a value from  
0 to 3, provided that  $(a-c) \geq 0.1$ , d is a number determined according to the valence and frequency of different oxygen elements in the  
formula (I) and e is a value ranging from 0 to 20, wherein said oxide is embodied in the form of a crystalline structure whose powder  
X-ray diffractogram is characterised in that the diffraction reflex thereof for selected lattice differences is at least equal to 5 for  
 $d=7.13; 5.52; 5.14; 3.57; 3.25; 2.83; 2.79; 2.73; 2.23$  and  $1.71 \text{ \AA} (\pm 0.04 \text{ \AA})$ . The inventive multimetal oxides are used for producing  
precatalysts and catalysts for a gas phase partial oxidation of aromatic hydrocarbons and are transformable by heat-treating into  
silver-vanadium oxide bronzes which are catalytically active components of catalysts.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein neues Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I):  $Ag_{a-c}Q_bM_cV_{12}O_d \cdot e H_2O$ , worin  
a einen Wert von 3 bis 10 hat, Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht, b einen Wert von 0,2 bis 3 hat, M  
für ein Metall steht, c einen Wert von 0 bis 3 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist, d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit  
und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel (I) bestimmt, bedeutet und e einen Wert von 0 bis 20 hat,  
das in einer Kristallstruktur vorliegt, deren Pulverröntgendiffraktogramm gekennzeichnet ist durch Beugungsreflexe bei mindestens  
5 unter  $d = 7,13; 5,52; 5,14; 3,57; 3,25; 2,83; 2,79; 2,73; 2,23$  und  $1,71 \text{ \AA} (\pm 0,04 \text{ \AA})$  ausgewählten Netzebenenabständen. Die Mul-  
timetalloxide werden zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen  
Kohlenwasserstoffen verwendet. Die Multimetalloxide werden durch Wärmebehandlung in Silber-Vanadiumoxid-Bronzen umge-  
wandelt, die die katalytisch aktive Komponente der Katalysatoren sind.

WO 2005/123596 A1

Silber, Vanadium und ein Element der Phosphorgruppe enthaltendes Multimetalloxid und dessen Verwendung

#### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Silber, Vanadium und ein Element der Phosphorgruppe enthaltendes Multimetalloxid, dessen Verwendung zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die so erhaltenen Präkatalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung des Multimetalloxids bzw. der Katalysatoren.

10

Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, o-, m- oder p-Xylol, Naphthalin, Toluol, Duro (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) oder Picolin in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden je nach Ausgangsmaterial beispielsweise Benzaldehyd, Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellithsäureanhydrid oder Nicotinsäure gewonnen. Dazu wird im Allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet.

15

20

25

30

35

In der WO 00/27753, der WO 01/85337 und der früheren Anmeldung DE-A-10334132 werden Silber- und Vanadiumoxid-enthaltende Multimetalloxide und deren Verwendung zur Herstellung von Katalysatoren für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Als katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Masse solcher Katalysatoren wirken so genannte Silber-Vanadiumoxid-Bronzen. Die in diesen Schriften veranschaulichte Herstellung der Multimetalloxide erfolgt ausgehend von einer Suspension von Vanadiumpentoxid, die mit einer Lösung einer Silberverbindung und gegebenenfalls weiteren Komponenten umgesetzt wird. In industriellen Prozessen ist die Handhabung von Feststoffsuspensionen jedoch unerwünscht, da die Suspensionen zu Inhomogenitäten, zur Sedimentation des Feststoffs, zum Verstopfen von Rohrleitungen und Pumpen und dergleichen neigen.

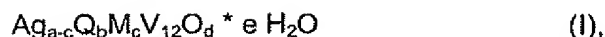
40

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue leicht zugängliche Multimetalloxide zur Herstellung von Katalysatoren für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen bereitzustellen. Die aus den Multimetalloxiden herstellbaren Katalysatoren sollten ähnliche oder bessere Aktivitäten und Selektivitäten als die nach dem Stand der Technik hergestellten Katalysatoren aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Multimetalloxide der allgemeinen Formel (I) gelöst,

45

2



worin

5 a einen Wert von 3 bis 10 hat,

Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,

10 b einen Wert von 0,2 bis 3 hat,

M für ein unter Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, Ce, Mn, Nb, W, Ta und/oder Mo ausgewähltes Metall steht;

15 c einen Wert von 0 bis 3 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist,

d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel (I) bestimmt, bedeutet und

20 e einen Wert von 0 bis 20 hat,

das in einer Kristallstruktur vorliegt, deren Pulverröntgendiffraktogramm gekennzeichnet ist durch Beugungsreflexe bei mindestens 5, vorzugsweise mindestens 7, insbesondere mindestens 9 unter  $d = 7,13; 5,52; 5,14; 3,57; 3,25; 2,83; 2,79; 2,73; 2,23$  und  $1,71 \text{ \AA} (\pm 0,04 \text{ \AA})$  ausgewählten Netzebenenabständen. Am meisten bevorzugt ist das Pulverröntgendiffraktogramm gekennzeichnet durch Beugungsreflexe bei allen der angegebenen Netzebenenabständen.

30 Die Angabe der Röntgenbeugungsreflexe erfolgt in der vorliegenden Anmeldung in Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände  $d[\text{\AA}]$ , die sich aus dem gemessenen Beugungswinkel mittels der Bragg'schen Gleichung errechnen lassen.

35 In der Regel weist das Pulverröntgendiffraktogramm des erfindungsgemäßen Multimetalloxids die in Tabelle 1 aufgelisteten 10 charakteristischen Beugungsreflexe auf.

Tabelle 1

Beugungsreflexe	$d (\pm 0,04)$ [Å]	$I_{\text{rel}}$ [%]
1	7,13	18,6
2	5,52	19,3
3	5,14	43,7
4	3,57	33,0

3

5	3,25	73,4
6	2,83	64,1
7	2,79	100
8	2,73	85,1
9	2,23	31,4
10	1,71	46,4

In Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad und der Texturierung der erhaltenen Kristalle des Multimetalloxids kann es zu einer Abschwächung der Intensität der Beugungsreflexe im Pulverröntgendiffraktogramm kommen, die so weit gehen kann, dass einzelne intensitätsschwächere Beugungsreflexe im Pulverröntgendiffraktogramm nicht mehr detektierbar sind. Einzelne intensitätsschwächere Beugungsreflexe können daher fehlen oder das Intensitätsverhältnis im Pulverröntgendiffraktogramm kann verändert sein. Durch mindestens 5, bevorzugt mindestens 7, besonders bevorzugt mindestens 9 und ganz besonders bevorzugt alle der in Tabelle 1 aufgelisteten Beugungsreflexe ist ein Multimetalloxid der Formel (I) hinreichend charakterisiert. Das Vorliegen sämtlicher 10 Beugungsreflexe im Pulverröntgendiffraktogramm ist ein Indiz dafür, dass es sich um ein erfindungsgemäßes Multimetalloxid besonders hoher Kristallinität handelt.

Es versteht sich für den Fachmann, dass die erfindungsgemäßen Multimetalloxide neben den vorstehend wiedergegebenen charakteristischen Beugungsreflexen weitere Beugungsreflexe aufweisen können. Weiterhin weisen Gemische der erfindungsgemäßen Multimetalloxide mit anderen kristallinen Verbindungen zusätzliche Beugungsreflexe auf. Solche Gemische des Multimetalloxids mit anderen kristallinen Verbindungen können gezielt durch Vermischen des Multimetalloxids mit derartigen Verbindungen hergestellt werden, die bei der Präparation der Multimetalloxide durch nicht vollständige Umsetzung der Ausgangsmaterialien entstehen oder aus Verunreinigungen resultieren.

Im Multimetalloxid der Formel (I) hat die Variable a vorzugsweise einen Wert von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 6,5 bis 7,5. Der Wert der Variablen b beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und besonders bevorzugt von 0,8 bis 1,2. Der Wert der Variablen c beträgt vorzugsweise weniger als 1 und ist besonders bevorzugt 0. Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Variable a einen Wert von 5 bis 9 und die Variable c den Wert 0 hat.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform hat a einen Wert von 5 bis 9, b einen Wert von 0,5 bis 1,5 und c den Wert 0.

In der Formel (I) steht Q insbesondere für das Element P.

Das Metall M in der Formel (I) ist insbesondere unter Na, K, Rb, Tl, Au, Cu, Ce, Mn ausgewählt, speziell steht M für Ce oder Mn.

Die spezifische Oberfläche nach BET, gemessen gemäß DIN 66 131, die auf den "Recommendations 1984" der IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (s. Pure & Appl. Chem. 57, 603 (1985)) basiert, beträgt in der Regel mehr als 1 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 3 bis 100 m<sup>2</sup>/g, und speziell 10 bis 80 m<sup>2</sup>/g.

5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide erfolgt insbesondere nach einem Verfahren, bei dem man

- 10 (i) eine wässrige Lösung wenigstens einer wasserlöslichen Vanadiumverbindung herstellt; und
- (ii) die Lösung der Vanadiumverbindung mit einer Lösung eines Silbersalzes und einer Quelle des Elementes Q sowie gegebenenfalls einer Quelle des Metalls M vereinigt.

15

Je nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung des Multimetalloxids der Formel (I) werden zu dessen Herstellung die sich aus a, b und c der Formel (I) ergebenden Mengen Vanadiumverbindung, Silbersalz und Quelle des Elementes Q sowie gegebenenfalls der Quelle des Metalls M miteinander umgesetzt. Das erfindungsgemäße Multimetalloxid wird nach beendeter Umsetzung erhalten.

20

Als wasserlösliche Vanadiumverbindungen kommen insbesondere Monovanadate ( $\text{Me}^I_2\text{HVO}_4$ ), Divanadate ( $\text{Me}^I_3\text{HV}_2\text{O}_7$ ), Metavanadate ( $\text{Me}^I\text{VO}_3$ ), Decavanadate ( $\text{Me}^I_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ,  $\text{Me}^I_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$  und  $\text{Me}^I_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ) und die Dodecavanadate mit dem Anion  $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$  in Betracht, wobei  $\text{Me}^I$  jeweils für ein einwertiges Kationäquivalent, z. B. ein Alkalimetallion oder Ammoniumion steht, insbesondere die Metavanadate und speziell  $\text{NaVO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ . Solche wasserlöslichen Vanadiumverbindungen sind handelsüblich oder können gewonnen werden, indem man  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit Alkalimetallhydroxiden umsetzt. Lösliche Vanadiumverbindungen können auch durch Umsetzung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit Reduktionsmitteln erhalten werden.

30

Die Lösung des Silbersalzes kann in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, wie Alkoholen, z. B. Methanol, Polyolen, z. B. Ethylenglykol, oder Polyethern, z. B. Ethylenglykoldimethylether, zubereitet werden. Bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet. Als Silbersalz wird bevorzugt Silbernitrat verwendet, die Verwendung anderer löslicher Silbersalze, z.B. Silberacetat, Silberperchlorat oder Silberfluorid, ist jedoch ebenfalls möglich.

35

Das oder die Elemente Q aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi können in elementarer Form oder als Oxide oder Hydroxide eingesetzt werden. Insbesondere werden sie in Form ihrer löslichen Verbindungen, besonders bevorzugt ihrer organischen oder anorganischen wasserlöslichen Verbindungen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind hierunter die anorganischen wasserlöslichen Verbindungen, insbesondere die Alkali- und Ammoniumsalze und speziell die teilneutralisierten oder freien Säuren dieser Elemente, z.B. Phosphorsäure, Arsenwasserstoffsäure, Antimonwasserstoffsäure, die

45

## 5

Ammoniumhydrogenphosphate, -arsenate, -antimonate und -bismutate und die Alkali-  
hydrogenphosphate, -arsenate, antimonate und -bismutate. Ganz besonders bevor-  
zugt verwendet man als Element Q Phosphor für sich allein, insbesondere in Form von  
Phosphorsäure, phosphoriger Säure, hypophosphoriger Säure, Diammoniumhydro-  
5 genphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat oder Phosphorsäureester, speziell als  
Ammoniumdihydrogenphosphat oder Phosphorsäure und ganz speziell als Phosphor-  
säure.

10 Sofern mitverwendet, werden als Salze der Metallkomponente M in der Regel solche  
gewählt, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind, insbesondere die wasserlösli-  
chen Salze, z.B. Perchlorate, Carboxylate, Acetate und Nitrate, insbesondere Acetate  
und Nitrate, der betreffenden Metallkomponente M.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Multime-  
talloxids der Formel (I) kann man die Lösung der Vanadiumverbindung mit der Lösung  
des Silbersalzes und der Quelle des Elementes Q sowie gegebenenfalls der Quelle  
des Metalls M vereinigen und umsetzen.

20 Alternativ setzt man die Lösung der Vanadiumverbindung mit einer Quelle des Elemen-  
tes Q sowie gegebenenfalls einer Quelle des Metalls M um und vereinigt die erhaltene  
Lösung mit der Lösung des Silbersalzes.

Die Umsetzung der Vanadiumverbindung mit der Quelle des Elements Q und gegebe-  
nenfalls der Verbindung der Metallkomponente M in An- oder Abwesenheit der Silber-  
25 verbindung kann im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur  
durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis  
375 °C, vorzugsweise bei 20 bis 100 °C und besonders bevorzugt bei 60 bis 100 °C  
vorgenommen. Liegt die Temperatur der Umsetzung oberhalb der Temperatur des  
Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels, wird die Umsetzung zweckmäßiger-  
30 weise unter dem Eigendruck des Reaktionssystems in einem Druckgefäß ausgeführt.  
Vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass die Umsetzung bei  
Atmosphärendruck durchgeführt werden kann.

Die Dauer dieser Umsetzung kann in Abhängigkeit von der Art der umgesetzten Aus-  
35 gangsmaterialien und den angewandten Temperaturbedingungen 10 Minuten bis 3  
Tage betragen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit der Umsetzung, beispielsweise  
auf 5 Tage und mehr, ist möglich. In der Regel wird die Umsetzung während eines  
Zeitraums von 6 bis 24 Stunden durchgeführt.

40 Das so gebildete erfindungsgemäße Multimetalloxid kann aus der Reaktionsmischung  
isoliert und bis zur weiteren Verwendung gelagert werden. Die Isolierung des Multime-  
talloxids kann z.B. durch Abfiltrieren der Suspension und Trocknen des erhaltenen  
Feststoffs erfolgen, wobei die Trocknung sowohl in herkömmlichen Trocknern, aber  
auch z.B. in Gefriertrocknern durchgeführt werden kann. Besonders vorteilhaft wird die  
45 Trocknung der erhaltenen Multimetalloxid-Suspension mittels Sprühtrocknung durch-



geführt. Es kann vorteilhaft sein, das bei der Umsetzung erhaltene Multimetalloxid vor dessen Trocknung salzfrei zu waschen.

- 5 Die Sprühtrocknung wird im Allgemeinen unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck vorgenommen. Je nach angewandtem Druck und verwendetem Lösungsmittel bestimmt sich die Eingangstemperatur des Trocknungsgases; im Allgemeinen wird als solches Luft verwendet, es können aber auch andere Trocknungsgase wie Stickstoff oder Argon benutzt werden. Die Eingangstemperatur des Trocknungsgases in den Sprühtrockner wird vorteilhaft so gewählt, dass die Ausgangstemperatur des durch
- 10 Verdampfung des Lösungsmittels abgekühlten Trocknungsgases 200 °C für einen längeren Zeitraum nicht übersteigt. In der Regel wird die Ausgangstemperatur des Trocknungsgases auf 50 bis 150 °C, vorzugsweise 80 bis 140 °C eingestellt.

- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man die Lösung der Vanadiumverbindung mit der Quelle des Elementes Q und gegebenenfalls der Quelle des Metalls M um, vermischt einen Strom der erhaltenen Lösung kontinuierlich mit einem Strom der Silbersalzlösung und sprühtrocknet den gemischten Strom.

- 20 Falls eine Lagerung des Multimetalloxids nicht beabsichtigt ist, kann die erhaltene Multimetalloxid-Suspension auch ohne vorherige Isolierung und Trocknung des Multimetalloxids der weiteren Verwendung zugeführt werden, beispielsweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren durch Beschichtung.

- 25 Die erfindungsgemäßen Multimetalloxide werden als Vorläuferverbindung zur Herstellung der katalytisch aktiven Masse von Katalysatoren verwendet, wie sie zur Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas eingesetzt werden.

- 30 Auch wenn die erfindungsgemäßen Multimetalloxide vorzugsweise für die Herstellung so genannter Schalenkatalysatoren eingesetzt werden, können sie auch als Vorläuferverbindung zur Herstellung herkömmlicher Trägerkatalysatoren oder von Vollkatalysatoren, also Katalysatoren die kein Trägermaterial enthalten, verwendet werden.

- 35 Die Herstellung von Katalysatoren zur partiellen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden erfolgt zweckmäßigerweise über die Stufe eines erfindungsgemäßen so genannten "Präkatalysators", der als solcher gelagert und gehandhabt werden kann und aus dem der aktive Katalysator entweder durch thermische
- 40 Behandlung hergestellt oder in situ im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidationsreaktion erzeugt werden kann.

- Bei dem Präkatalysator handelt es sich somit um eine Vorstufe des Katalysators, die in einen solchen umwandelbar ist, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Trägermaterial und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht besteht, die ein Multime-
- 45

talloxid gemäß Formel (I) enthält. Diese Schicht ist vorzugsweise schalenförmig auf das Trägermaterial aufgebracht und umfasst vorzugsweise 30 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Formel (I). Besonders bevorzugt besteht die Schicht vollständig aus einem Multimetalloxid gemäß Formel (I).

Enthält die katalytisch aktive Schicht außer dem Multimetalloxid gemäß Formel (I) noch weitere Komponenten, können dies z.B. Inertmaterialien, wie Siliciumcarbid oder Steatit, oder aber auch sonstige bekannte Katalysatoren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis sein. Vorzugsweise enthält der Präkatalysator 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators, Multimetalloxid.

Als inertes nicht-poröses Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Der Ausdruck "nicht-porös" ist dabei im Sinne von "bis auf technisch unwirksame Mengen an Poren nicht-porös" zu verstehen, da technisch unvermeidlich eine geringe Anzahl Poren im Trägermaterial, das idealerweise keine Poren enthalten sollte, vorhanden sein können. Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen den üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Die vorstehend genannten Trägermaterialien können in Pulverform auch der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenpräkatalysatoren zugemischt werden.

Zur schalenförmigen Beschichtung des inertes Trägermaterials mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid können im Prinzip bekannte Methoden des Standes der Technik angewandt werden. Beispielsweise kann die bei der Umsetzung der Vanadiumverbindung mit der Quelle des Elementes Q, der Silberverbindung und gegebenenfalls der Verbindung der Metallkomponente M erhaltene Suspension gemäß den Verfahren der DE-A 16 92 938 und DE-A 17 69 998 in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur auf den aus inertem Trägermaterial bestehenden Katalysatorträger aufgesprüht werden, bis die gewünschte Menge an Multimetalloxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators erreicht ist. Anstelle von Dragiertrommeln können analog zu DE-A 21 06 796 auch Wirbelbettbeschichter, wie sie in der DE-A 12 80 756 beschrieben sind, zur schalenförmigen Aufbringung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids auf den Katalysatorträger eingesetzt werden. Anstelle der erhaltenen Suspen-

sion des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, kann, besonders bevorzugt, eine Aufschlammung des nach Isolierung und Trocknung erhaltenen Pulvers des erfindungsgemäßen Multimetalloxids bei diesen Beschichtungsverfahren verwendet werden. Analog der EP-A 744 214 können der Suspension des erfindungsgemäßen Multimetall-

5 oxids, wie sie bei dessen Herstellung entsteht, oder einer Aufschlammung eines Pulvers des erfindungsgemäßen, getrockneten Multimetalloxids in Wasser, einem organischen Lösungsmittel, wie höheren Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, z.B. Ethylen- glykol, 1,4-Butandiol oder Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder cyclischen Harnstoffen, wie N,N'-Dimethylethylen-

10 harnstoff oder N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, oder in Mischungen dieser organischen Lösungsmittel mit Wasser, organische Bindemittel, bevorzugt Copolymere, gelöst oder vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt werden, wobei im Allgemeinen Bindemittelgehalte von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlammung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids angewandt

15 werden. Geeignete Bindemittel sind z.B. Vinylacetat/Vinylaurat-, Vinylacetat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylacetat/Ethylen-Copolymere. Werden als Bindemittel organische Copolymer-Polyester, z.B. auf Basis von Acrylat/Dicarbon säureanhydrid/Alkanolamin, in einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Aufschlammung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zugesetzt, kann analog zur

20 Lehre der DE-A 198 23 262.4 der Gehalt an Bindemittel auf 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlammung, verringert werden.

Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit den erfindungsgemäßen Multimetall- oxiden werden im Allgemeinen Beschichtungstemperaturen von 20 bis 500 °C ange-

25 wandt, wobei die Beschichtung in der Beschichtungsapparatur unter Atmosphären- druck oder unter reduziertem Druck erfolgen kann. Zur Herstellung der erfindungsge- mäßen Präkatalysatoren wird die Beschichtung im Allgemeinen bei 0 °C bis 200 °C, vorzugsweise bei 20 bis 150 °C, insbesondere bei Raumtemperatur bis 100 °C durch- geführt. Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit einer feuchten Suspension

30 der erfindungsgemäßen Multimetalloxide kann es zweckmäßig sein, höhere Beschich- tungstemperaturen, z.B. Temperaturen von 200 bis 500 °C, anzuwenden. Bei den vor- stehend genannten tieferen Temperaturen kann bei Verwendung eines polymeren Bin- demittels bei der Beschichtung ein Teil des Bindemittels in der auf dem Katalysatorträ- ger aufgetragenen Schicht verbleiben.

35 Bei der späteren Umwandlung des Präkatalysators in einen Schalenkatalysator durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 200 bis 500 °C entweicht das Binde- mittel durch thermische Zersetzung und/oder Verbrennung aus der aufgetragenen Schicht. Die Umwandlung des Präkatalysators in einen Schalenkatalysator kann auch

40 durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 500 °C erfolgen, beispielsweise bei Temperaturen bis 650 °C, vorzugsweise wird die thermische Behandlung bei Tem- peraturen von über 200 bis 500 °C, insbesondere bei 300 bis 450 °C durchgeführt.

Oberhalb 200 °C, insbesondere bei Temperaturen von mehr als 300 °C, zersetzen sich die erfindungsgemäßen Multimetalloxide unter Ausbildung von katalytisch aktiven Silber–Vanadiumoxid–Bronzen. Unter Silber–Vanadiumoxid–Bronzen werden Silber–Vanadiumoxid–Verbindungen mit einem atomaren Ag : V-Verhältnis von weniger als 1  
5 verstanden. Es handelt sich im Allgemeinen um halbleitende oder metallisch leitfähige, oxidische Festkörper, die bevorzugt in Schicht- oder Tunnelstrukturen kristallisieren, wobei das Vanadium im  $[V_2O_5]$ -Wirtsgitter teilweise reduziert zu V(IV) vorliegt.

Bei entsprechend hohen Beschichtungstemperaturen kann bereits ein Teil der auf den  
10 Katalysatorträger aufgetragenen Multimetalloxide zu katalytisch aktiven Silber–Vanadiumoxid–Bronzen und/oder bezüglich ihrer Struktur kristallographisch nicht aufgeklärten Silber–Vanadiumoxid–Verbindungen, die in die genannten Silber–Vanadiumoxid–Bronzen umgewandelt werden können, zersetzt werden. Bei Beschichtungstemperaturen von 300 bis 500 °C läuft diese Zersetzung praktisch vollständig ab,  
15 so dass bei einer Beschichtung bei 300 bis 500 °C der fertige Schalenkatalysator ohne Durchlaufen der Vorstufe des Präkatalysators erhalten werden kann.

Bei der thermischen Behandlung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bei Temperaturen von über 200 bis 650 °C, vorzugsweise bei über 250 bis 500 °C, insbesondere  
20 bei 300 bis 450 °C, zersetzen sich die im Präkatalysator enthaltenen Multimetalloxide zu Silber–Vanadiumoxid–Bronzen. Diese Umwandlung der im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu Silber–Vanadiumoxid–Bronzen findet insbesondere auch in situ im Reaktor zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden,  
25 beispielsweise im Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, bei den dabei im Allgemeinen angewandten Temperaturen von 300 bis 450 °C statt, wenn man anstelle eines fertigen Schalenkatalysators einen erfindungsgemäßen Präkatalysator bei dieser Umsetzung einsetzt. Bis zum Ende der Umwandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zu den Silber–Vanadiumoxid–  
30 Bronzen ist dabei in der Regel ein steter Anstieg der Selektivität des Schalenkatalysators zu beobachten. Die dabei entstehenden Silber–Vanadiumoxid–Bronzen sind somit ein katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Schicht des fertigen Schalenkatalysators.

35 Die thermische Umwandlung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu Silber–Vanadiumoxid–Bronzen verläuft über eine Reihe von Reduktions- und Oxidationsreaktionen, die im Einzelnen noch nicht verstanden sind.

40 Eine andere Möglichkeit zur Herstellung eines Schalenkatalysators besteht in der thermischen Behandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxidpulvers bei Temperaturen von oberhalb 200 bis 650 °C und der Beschichtung des inerten nicht-porösen Katalysatorträgers, gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels, mit der hierbei erhaltenen Silber–Vanadiumoxid–Bronze.

Besonders vorteilhaft können die Schalenkatalysatoren aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren einstufig oder gegebenenfalls, nach einer thermischen Behandlung im Zuge oder nach der Beschichtung des Katalysatorträgers, mehrstufig, insbesondere einstufig, jeweils *in situ* im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, erzeugt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht, die als katalytisch aktive Masse eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze umfasst, durch Wärmebehandlung eines erfindungsgemäßen Präkatalysators.

Die so erhaltenen Katalysatoren werden für die partielle Oxidation von aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zur Gasphasenpartialoxidation von *o*-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, von Toluol zu Benzoesäure und/oder Benzaldehyd, oder von Methylpyridinen, wie  $\beta$ -Picolin zu Pyridincarbonsäuren, wie Nicotinsäure, mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas verwendet. Die Katalysatoren können zu diesem Zweck alleine oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden, wobei die unterschiedlichen Katalysatoren im Allgemeinen in separaten Katalysatorschüttungen, die in einem oder mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein können, im Reaktor angeordnet werden.

Die BET-Oberflächen, kristallographischen Strukturen und Vanadium-Oxidationsstufen der aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden herstellbaren Silber-Vanadiumoxid-Bronzen sind im Wesentlichen denen der bekannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen vergleichbar.

Beispiele

A Herstellung von Multimetalloxiden

35 A.1  $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x$  (Vergleichsbeispiel)

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60 °C wurden 102 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,56 mol) unter Rühren zugegeben. Zu der erhaltenen orangefarbenen Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wässrige Lösung von 69,5 g  $\text{AgNO}_3$  (0,409 mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90 °C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 350 °C, Ausgangstemperatur (Luft) = 110 °C).

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 56 m<sup>2</sup>/g und eine Vanadium-Oxidationsstufe von 5. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiffraktogramm mit Hilfe eines Diffraktometers D 5000 der Firma Siemens unter Anwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung (40 kV, 30 mA) aufgenommen. Das Diffraktometer war mit einem automatischen Primär- und Sekundärblendensystem sowie einem Sekundär-Monochromator und Szintillationsdetektor ausgestattet. Aus dem Pulverröntgendiffraktogramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] ermittelt: 15,04 (11,9), 11,99 (8,5), 10,66 (15,1), 5,05 (12,5), 4,35 (23), 3,85 (16,9), 3,41 (62,6), 3,09 (55,1), 3,02 (100), 2,58 (23,8), 2,48 (27,7), 2,42 (25,1), 2,36 (34,2), 2,04 (26,4), 1,93 (33,2), 1,80 (35,1), 1,55 (37,8).

#### A.2 Ag<sub>7</sub>PV<sub>12</sub>O<sub>36</sub> · x H<sub>2</sub>O (erfindungsgemäß)

In 6 l vollentsalztes Wasser von 30 °C wurden 144,4 g Ammoniummetavanadat (1,2 mol) unter Rühren zugegeben und bei 90°C gelöst. Zu der erhaltenen gelbfarbenen Lösung wurden unter weiterem Rühren 11,5 g Phosphorsäure (0,1 mol, 85 Gew.-%ig) und eine wässrige Lösung von 118,9 g AgNO<sub>3</sub> (0,7 mol) in 0,2 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen rotbraunen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90 °C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 10 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 370 °C, Ausgangstemperatur (Luft) = 100 °C).

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 14 m<sup>2</sup>/g und eine Vanadium-Oxidationsstufe von 5. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiffraktogramm aufgenommen. Aus dem Pulverröntgendiffraktogramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å ± 0,04] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] ermittelt: 7,13 (18,6), 5,52 (19,3), 5,14 (43,7), 3,57 (33,0), 3,25 (73,4), 2,83 (64,1), 2,79 (100), 2,73 (85,1), 2,23 (31,4), 1,71 (46,4).

#### A.3 Ag<sub>7</sub>PV<sub>12</sub>O<sub>36</sub> · x H<sub>2</sub>O (erfindungsgemäß)

In 5 l vollentsalztes Wasser von 30 °C wurden 144,4 g Ammoniummetavanadat (1,20 mol) unter Rühren zugegeben und bei 90°C gelöst. Zu der erhaltenen gelbfarbenen Lösung wurden unter weiterem Rühren 11,5 g Phosphorsäure (0,1 mol, 85 Gew.-%ig) zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen rotbraunen Lösung innerhalb von 2 Stunden auf 90 °C erhöht und die Mischung bei dieser Temperatur 5 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene rotbraune Lösung abgekühlt. Eine zweite Lösung von 118,9 g AgNO<sub>3</sub> (0,7 mol) in 5 l Wasser wurde separat präpariert. Beide Lösungen wurden mittels eines Schlauchmischers zusammen sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 370 °C, Ausgangstemperatur (Luft) = 100 °C).

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 24 m<sup>2</sup>/g und eine Vanadium-Oxidationsstufe von 5. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiffraktogramm aufgenommen. Aus dem Pulverröntgendiffraktogramm wurden die

## 12

folgenden Netzebenenabstände  $d$  [ $\text{\AA} \pm 0,04$ ] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  [%] ermittelt: 7,13 (17,9), 5,53 (15,0), 5,15 (48,4), 3,57 (34,7), 3,25 (80,2), 2,83 (64,2), 2,79 (100), 2,73 (88,8), 2,23 (30,1), 1,72 (53,2).

## 5 B Herstellung von Präkatalysatoren

Für die unter C demonstrierte Verwendung der Multimetalloxide zur partiellen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe wurden die hergestellten Pulver A1, A2 bzw. A3 wie folgt auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 300 g Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 3,5 bis 4 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20 °C während 20 min mit 40 g des jeweiligen Pulvers und 4,4 g Oxalsäure unter Zusatz von 35,3 g eines 60 Gew.-% Wasser und 40 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt an einer Probe des erhaltenen Präkatalysators, betrug nach einstündiger Wärmebehandlung bei 400 °C 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

## C Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

In jeweils ein 80 cm langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 16 mm wurden die nach B hergestellten Präkatalysatoren A.1, A.2 bzw. A.3 (beschichtete Steatit-Kugeln) bis zu einer Bettlänge von 66 cm eingefüllt. Die Eisenrohre waren zur Temperaturregelung mit einem Elektroheizmantel umgeben. Durch die Rohre wurden von oben nach unten 360  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft bei 350 °C mit einer Beladung an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 60 g o-Xylol/ $\text{Nm}^3$  Luft geleitet. In der nachstehenden Tabelle 2 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 2

Nr.	Katalysator	Phase (P-XRD)	Umsatz (Mol.-%)	$\text{CO}_x$ -Selektivität <sup>1)</sup> (Mol.-%)
1	Vergleichskatalysator (aus Multimetalloxid gemäß A.1)	$\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x$	39	12
2	Katalysator erfindungsgemäß (aus Multimetalloxid gemäß A.2)	$\text{Ag}_7\text{PV}_{12}\text{O}_{36}$	42	11
3	Katalysator erfindungsgemäß (aus Multimetalloxid gemäß A.3)	$\text{Ag}_7\text{PV}_{12}\text{O}_{36}$	40	11

<sup>1)</sup> "CO<sub>x</sub>-Selektivität" entspricht dem Anteil des zu Verbrennungsprodukten (CO, CO<sub>2</sub>) umgesetzten o-Xylols; die Restselektivität auf 100 % entspricht dem Anteil

des zu dem Wertprodukt Phthalsäureanhydrid und den Zwischenprodukten o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure und Phthalid sowie Nebenprodukten wie Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Benzoesäure umgesetzten o-Xylols.

- 5 An einer Ausbauprobe des Katalysators A.1 wurde eine BET-Oberfläche der Aktivmasse von 6,7 m<sup>2</sup>/g und eine Vanadium-Oxidationsstufe von 4,63 ermittelt. Aus dem Pulverröntgendiffraktogramm wurden die folgenden Netzebenenabstände d [Å] mit den dazugehörigen relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] ermittelt: 4,85 (9,8), 3,50 (14,8), 3,25 (39,9), 2,93 (100), 2,78 (36,2), 2,55 (35,3), 2,43 (18,6), 1,97 (15,2), 1,95 (28,1), 1,86 (16,5), 1,83 (37,5), 1,52 (23,5).
- 10

Die Ausbauproben der Katalysatoren A.2 und A.3 zeigen ähnliche Pulverröntgendiffraktogramme, die BET-Oberfläche beträgt jeweils ca. 6 m<sup>2</sup>/g und die Vanadium-Oxidationsstufe 4,69.



## Patentansprüche

## 1. Multimetalloxid der allgemeinen Formel (I)



worin

- a einen Wert von 3 bis 10 hat,
- 10 Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,
- b einen Wert von 0,2 bis 3 hat,
- 15 M für ein unter Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, Ce, Mn, Nb, W, Ta und/oder Mo ausgewähltes Metall steht,
- c einen Wert von 0 bis 3 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist,
- 20 d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel (I) bestimmt, bedeutet und
- e einen Wert von 0 bis 20 hat,
- 25 das in einer Kristallstruktur vorliegt, deren Pulverröntgendiffraktogramm gekennzeichnet ist durch Beugungsreflexe bei mindestens 5 unter  $d = 7,13; 5,52; 5,14; 3,57; 3,25; 2,83; 2,79; 2,73; 2,23$  und  $1,71 \text{ \AA} (\pm 0,04 \text{ \AA})$  ausgewählten Netzebenenabständen.
- 30 2. Multimetalloxid nach Anspruch 1, worin
- a einen Wert von 5 bis 9 hat, und
- c den Wert 0 hat.
- 35 3. Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin b einen Wert von 0,5 bis 1,5 hat.
4. Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin Q für P steht.
- 40 5. Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 3 bis  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 15

6. Verwendung eines Multimetalloxids nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.
- 5 7. Präkatalysator, der in einen Katalysator zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen umwandelbar ist, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht, die ein Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.
- 10 8. Präkatalysator nach Anspruch 7, der 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators, Multimetalloxid enthält.
9. Präkatalysator nach Anspruch 7 oder 8, dessen inertes nicht-poröses Trägermaterial aus Steatit besteht.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung eines Multimetalloxids nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem man
- 20 (i) eine wässrige Lösung wenigstens einer wasserlöslichen Vanadiumverbindung herstellt; und
- (ii) die Lösung der Vanadiumverbindung mit einer Lösung eines Silbersalzes und einer Quelle des Elementes Q sowie gegebenenfalls einer Quelle des Metalls M umsetzt.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die wasserlösliche Vanadiumverbindung  $\text{NaVO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$  umfasst.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, bei dem man die Lösung der Vanadiumverbindung mit der Quelle des Elementes Q und gegebenenfalls der Quelle des Metalls M umsetzt und einen Strom der erhaltenen Lösung kontinuierlich mit einem Strom der Silbersalzlösung vermischt und den gemischten Strom sprühtrocknet.
- 35 13. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht, die als katalytisch aktive Masse eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze umfasst, durch Wärmebehandlung eines Präkatalysators nach einem der Ansprüche 7 bis 9.
- 40

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/006366

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G31/00 B01J23/00 B01J23/68 B01J27/198

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 649 677 A (NIPPON SHOKUBAI KABUSHIKI KAISHA; NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 26 April 1995 (1995-04-26) page 3, columns 3-14 examples	1-13
X	CH 510 603 A (STAMICARBON N. V) 31 July 1971 (1971-07-31) column 1, lines 1-6 example 6	10, 11
A	US 4 075 231 A (DOLHYJ ET AL) 21 February 1978 (1978-02-21) column 2, line 3 - column 3, line 45	1-13
A	DE 100 22 103 A1 (BASF AG) 15 November 2001 (2001-11-15) cited in the application the whole document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

## \* Special categories of cited documents

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2005

Date of mailing of the international search report

08/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/006366

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0649677	A	26-04-1995	AU 676940 B2	27-03-1997
			AU 7598894 A	11-05-1995
			CN 1108152 A	13-09-1995
			DE 69425467 D1	14-09-2000
			DE 69425467 T2	19-04-2001
			US 5663114 A	02-09-1997
CH 510603	A	31-07-1971	AT 271447 B	10-06-1969
			BE 689423 A	08-05-1967
			DE 1295538 B	22-05-1969
			ES 333273 A1	16-03-1968
			GB 1147997 A	10-04-1969
			IL 26814 A	17-06-1970
			NL 6514682 A	16-05-1967
			SE 326169 B	20-07-1970
US 4075231	A	21-02-1978	US 4076731 A	28-02-1978
DE 10022103	A1	15-11-2001	AU 6387501 A	20-11-2001
			WO 0185337 A1	15-11-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006366

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C01G31/00 B01J23/00 B01J23/68 B01J27/198

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 649 677 A (NIPPON SHOKUBAI KABUSHIKI KAISHA; NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 26. April 1995 (1995-04-26) Seite 3, Spalten 3-14 Beispiele	1-13
X	CH 510 603 A (STAMICARBON N. V) 31. Juli 1971 (1971-07-31) Spalte 1, Zeilen 1-6 Beispiel 6	10, 11
A	US 4 075 231 A (DOLHYJ ET AL) 21. Februar 1978 (1978-02-21) Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 45	1-13
A	DE 100 22 103 A1 (BASF AG) 15. November 2001 (2001-11-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0649677	A	26-04-1995	AU 676940 B2	27-03-1997
			AU 7598894 A	11-05-1995
			CN 1108152 A	13-09-1995
			DE 69425467 D1	14-09-2000
			DE 69425467 T2	19-04-2001
			US 5663114 A	02-09-1997
CH 510603	A	31-07-1971	AT 271447 B	10-06-1969
			BE 689423 A	08-05-1967
			DE 1295538 B	22-05-1969
			ES 333273 A1	16-03-1968
			GB 1147997 A	10-04-1969
			IL 26814 A	17-06-1970
			NL 6514682 A	16-05-1967
			SE 326169 B	20-07-1970
			US 3485876 A	23-12-1969
US 4075231	A	21-02-1978	US 4076731 A	28-02-1978
DE 10022103	A1	15-11-2001	AU 6387501 A	20-11-2001
			WO 0185337 A1	15-11-2001